

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

JP 4-114961 O/A-70195-1 Rms/AXG/JML

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-114961
(43)Date of publication of application : 15.04.1992

(51)Int. Cl.

C04B 35/18
B32B 15/04
H05K 3/46

(21)Application number : 02-231589
(22)Date of filing : 31.08.1990

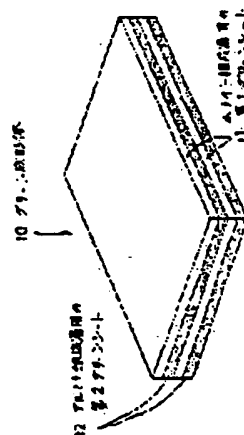
(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP
(72)Inventor : OGAWA KAZUNOBU
ASAOKA NOBUYUKI
SATO TAKESHI
MIYAZAWA OSAMU

(54) MULLITE-ALUMINA MULTILAYER SUBSTRATE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a mullite-alumina multilayered substrate having low specific dielectric constant, large thermal impact resistance and large thermal conductivity by laminating one or more mullite composition layers to an alumina composition layer and employing the mullite composition layer as the surface of the substrate.

CONSTITUTION: The first slurry comprising an Al_2O_3 component and a SiO_2 component as a mullite composition is shaped and dried to form the first green sheet 11. The second slurry comprising the Al_2O_3 component and, if necessary, the SiO_2 component in a smaller amount than that of the first slurry is shaped and dried to form the second green sheet 12. The first green sheets 11 are bonded to both the surfaces or one surface of the second green sheet 12 and subsequently burnt at $1200-1600^\circ C$ to provide the mullite-alumina multilayered substrate of the green sheet shaped product 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

WEST



Generate Collection

Print

JP 4-114961

L1: Entry 176 of 206

File: DWPI

Apr 15, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-179038

DERWENT-WEEK: 199222

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mullite-alumina multilayer substrate mfr. - involves bonding 1st green sheets either side of 2nd green sheet using adhesive and firing

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

MITSUBISHI MATERIALS CORP

CODE

MITV

PRIORITY-DATA: 1990JP-0231589 (August 31, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 04114961 A

April 15, 1992

006

C04B035/18

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP04114961A

August 31, 1990

1990JP-0231589

INT-CL (IPC): B32B 15/04; C04B 35/18; H05K 3/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP04114961A

BASIC-ABSTRACT:

Substrate is made by bonding the 1st green sheet obtd. from the 1st slurry having mullite compsn. of Al₂O₃ and SiO₂, on either side of the 2nd green sheet obtd. from the 2nd slurry contg. Al₂O₃ or with SiO₂ not more than of the 1st slurry, using an adhesive, followed by firing the bonded green sheet at 1200-1600 deg.C to obtain a laminated sintered compact.

USE - Used for electronic circuit boards, having high strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: MULLITE ALUMINA MULTILAYER SUBSTRATE MANUFACTURE BOND GREEN SHEET SIDE GREEN SHEET ADHESIVE FIRE

DERWENT-CLASS: L03 P73 U14 V04

CPI-CODES: L03-H04E5;

EPI-CODES: U14-H04A3; V04-R07A1; V04-R07P;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1544S; 1694S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-082055

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-134975

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-114961

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月15日

C 04 B 35/18
B 32 B 15/04
H 05 K 3/46

Z 8924-4G
7148-4F
T 6921-4E

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ムライトーアルミナ系多層基板及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-231589

⑰ 出 願 平2(1990)8月31日

⑱ 発 明 者 小 川 和 伸 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内
⑱ 発 明 者 浅 岡 伸 之 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内
⑱ 発 明 者 佐 藤 武 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内
⑱ 発 明 者 宮 沢 修 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内
⑲ 出 願 人 三菱マテリアル株式会 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
社
⑲ 代 理 人 弁理士 須田 正義

明 細 書

1. 発明の名称

ムライトーアルミナ系多層基板及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) アルミナ組成層の両面又は片面にムライト組成層が積層され、前記ムライト組成層を基板表面層とするムライトーアルミナ系多層基板。

2) 積層された基板の全厚が50～300μmである請求項1記載のムライトーアルミナ系多層基板。

3) アルミナ組成層がAl₂O₃の他にSiO₂を前記アルミナ組成層に対して0～40モル%含む請求項1又は2記載のムライトーアルミナ系多層基板。

4) ムライト組成層がSiO₂を前記ムライト組成層に対して40～60モル%含む請求項1ないし3いずれか記載のムライトーアルミナ系多層基板。

5) Al₂O₃成分とSiO₂成分をムライト組成に配合した第1スラリーを成膜乾燥して第1グリーンシートを成形し、

Al₂O₃成分の他にSiO₂成分を配合しないか又は前記第1スラリーより少量のSiO₂成分を配合した第2スラリーを成膜乾燥して第2グリーンシートを成形し、

前記第2グリーンシートの両面又は片面に前記第1グリーンシートを接着剤により接合し、

前記接合したグリーンシートを1200～1600℃で焼成して積層焼結体を得るムライトーアルミナ系多層基板の製造方法。

6) 第1スラリーがそれぞれ水を分散媒とした第1アルミナゾルと第1シリカゾルに第1焼結助剤と第1水溶性バインダを添加混合して調製され、

第2スラリーが水を分散媒とした第2アルミナゾルに焼結助剤を添加しないか又は前記第1焼結助剤より少量の第2焼結助剤と第2水溶性バインダを添加混合して調製される請求項5記載のムライトーアルミナ系多層基板の製造方法。

7) 第1又は第2アルミナゾルのいずれか又は双方がアルミニウムアルコキシドを加水分解した後、この加水分解生成物を解膠処理して得られるアル

ミナコロイド液であって、

第1又は第2シリカゾルのいずれか又は双方がケイ素アルコキシドを加水分解した後、この加水分解生成物を解膠処理して得られるシリカコロイド液である請求項6記載のムライト-アルミナ系多層基板の製造方法。

8) 第1スラリーが第1アルミナ粉末と第1ケイ石粉末とをムライト組成になるように混合し、この混合粉末100重量部に対して第1有機溶剤40～60重量部と第1有機バインダ10～80重量部と第1焼結助剤0.5～1.0重量部を添加混合して調製され、

第2スラリーが第2アルミナ粉末と第2ケイ石粉末とを高アルミナ組成になるように混合し、この混合粉末100重量部に対して焼結助剤を添加しないか又は前記第1焼結助剤より少量の第2焼結助剤と第2有機溶剤40～60重量部と第2有機バインダ10～80重量部を添加混合して調製される請求項5記載の多層ムライト基板の製造方法。

- 3 -

衝撃に対してクラックを発生し易い問題点があった。

一方、ムライト基板はアルミナ基板に比べて比誘電率が小さいため、信号の伝播速度は速く、かつ熱膨張係数がシリコン(Si)に近いので、シリコンチップを基板に直接搭載できる期待が生まれている。

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記ムライト基板の曲げ強度は従来のアルミナ基板の曲げ強度が約30 kgf/cm²あるのに対して20 kgf/cm²程度しかなく、高い強度を要求される用途には不向きである不具合があった。

また上記ムライト基板はアルミナ基板に比べて熱伝導率が小さい欠点があった。

更に従来のアルミナ基板が導体パターン、抵抗体パターン等を回路形成するためのスクリーン印刷において使用実績の豊富な導体ペースト、抵抗体ペースト等を利用できるのに対して、ムライト基板は用いられた導体ペースト、抵抗体ペースト等

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はグリーンシート多層積層法によりムライト組成層とアルミナ組成層とが交互に積層された多層セラミック基板に関する。更に詳しくは電子回路基板に適したムライト-アルミナ系多層基板及びその製造方法に関するものである。

【従来の技術】

一般に、ハイブリッドIC基板、高周波用回路基板その他構造部材としてアルミナ基板が多用されている。これはアルミナ基板が、比較的安価であるうえ、耐熱性、熱伝導性、機械的強度、耐熱衝撃性、電気絶縁性、化学的耐久性等の諸性能が非常に優れ、その加工技術も他の材質に比べ最も進歩しているためである。

しかし、従来のアルミナ基板の比誘電率は1.0～1.1と比較的高いため、高周波用回路基板として使用する場合には、信号の伝播速度が遅い不具合があった。またアルミナ基板はその熱膨張係数がLSIのシリコンチップと比べて大きいので熱

- 4 -

しか用いることができない問題点があった。

本発明の目的は、低い比誘電率であって、熱衝撃抵抗が大きく、曲げ強度が高く、熱伝導率が大きく、しかも使用実績が豊富な導体ペースト等を利用できるムライト-アルミナ系多層基板及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ムライト固有の低い比誘電率と大きな熱衝撃抵抗を備える一方、アルミナ組成層を導入することにより、アルミナ基板の長所を採り入れることにより、上記目的を達成した。

即ち、本発明の基板は、アルミナ組成層の両面又は片面にムライト組成層が積層され、前記ムライト組成層を基板表面層とするものである。

本明細書で「アルミナ組成」とはAl₂O₃の他にSiO₂を0～40モル%含む組成をいい、「ムライト組成」とは3Al₂O₃・2SiO₂のAl₂O₃が40～60モル%の組成をいう。

積層された基板の全厚は熱伝導率を大きくするために50～300μmの範囲にあることが好ま

- 5 -

- 6 -

しい。特に基板表面層は層厚を10~200 μ mにすることが好ましい。

またアルミナ組成層はAl₂O₃の他にSiO₂をアルミナ組成層に対して0~40モル%含み、ムライト組成層はSiO₂をムライト組成層に対して40~60モル%含むことが好ましい。ムライト組成層の間にAl₂O₃成分に富んだ高アルミナ組成層を設けることにより、基板全体の強度が高まり、かつ熱伝導率が大きくなる。

また本発明のムライト-アルミナ系多層基板の製造方法では、Al₂O₃成分とSiO₂成分をムライト組成に配合した第1スラリーを成膜乾燥して第1グリーンシートを成形し、Al₂O₃成分の他にSiO₂成分を配合しないか又は前記第1スラリーより少量のSiO₂成分を配合した第2スラリーを成膜乾燥して第2グリーンシートを成形し、前記第2グリーンシートの両面又は片面に前記第1グリーンシートを接着剤により接着し、前記接着したグリーンシートを1200~1600℃で焼成して積層焼結体を得る。

- 7 -

2スラリーが第2アルミナ粉末と第2ケイ石粉末とを高アルミナ組成になるように混合し、この混合粉末100重量部に対して第2有機溶剤40~60重量部と第2有機バインダ10~80重量部を添加混合して調製される。

第1の方法及び第2の方法とも、第1スラリーに焼結助剤を添加し、第2スラリーに焼結助剤を添加しないか又は第1スラリーより少量の添加剤を添加することが好ましい。これにより焼結助剤を少量しか添加しない第2スラリーから作られるアルミナ組成層は、第1スラリーから作られるムライト組成層より強度や熱伝導率を低下させない程度に多孔質に形成される。特にムライト組成層と接合した状態で焼成したときのムライト組成層との収縮率が解消される。

この焼結助剤の添加量は、緻密質ムライト組成層を作る第1スラリーでは、アルミナゾルとシリカゾルの混合ゾル又はアルミナ粉末とシリカ粉末の混合粉末100重量部に対して0.5~10重量%含まれる。この焼結助剤としては、酸化マグ

ネシウム、酸化カルシウム、酢酸マグネシウム、二酸化チタン等が挙げられる。酸化マグネシウム及び二酸化けい素の添加系では酸化カルシウムを少なくとも0.1重量%添加することが好ましい。

水溶性バインダ又は有機バインダは第1スラリー及び第2スラリーにおいて、ともにアルミナとシリカの混合固形分に対して、10~80重量%添加される。このバインダは焼結時の脱バインダによりムライト組成層及びアルミナ組成層に気孔を生じ易いため、気孔率を減少させる場合には上記範囲で少なめに添加される。水溶性バインダとしてはポリビニルアルコール、水溶性アクリル等が挙げられる。また有機バインダとしてはポリビニルブチラール、酢酸ビニル等が挙げられる。

第1スラリーに含まれるバインダは第2スラリーに含まれるバインダと異なってもよい。

第1及び第2スラリーを成膜する方法としては、ドクターブレード法、押出し成形法、ロール圧延法、泥しょう餾込み法等があるが、成形歪が少なく成形体の平滑度が良好なドクターブレード法が

- 8 -

第1スラリーに含まれるバインダは第2スラリーに含まれるバインダと異なってもよい。

第1及び第2スラリーを成膜する方法としては、ドクターブレード法、押出し成形法、ロール圧延法、泥しょう餾込み法等があるが、成形歪が少なく成形体の平滑度が良好なドクターブレード法が

第1スラリーに含まれるバインダは第2スラリーに含まれるバインダと異なってもよい。

第1及び第2スラリーを成膜する方法としては、ドクターブレード法、押出し成形法、ロール圧延法、泥しょう餾込み法等があるが、成形歪が少なく成形体の平滑度が良好なドクターブレード法が

- 9 -

- 10 -

好ましい。第2スラリーを成膜するときに、このスラリーにアンモニア、或いはアミン類のアルカリ物質を添加してスラリー中にゲルを生成させ、気孔率を増大させることもできる。

第1及び第2スラリーを成膜後、30～95℃でそれぞれ乾燥して第1グリーンシート及び第2グリーンシートを成形する。電子回路基板を製造する場合には、これらのグリーンシートをカセットセッティングした後、所定の位置に層間の接続のためにスルーホールを形成し、第1グリーンシートにのみスクリーン厚膜印刷法により導体ペースト又は抵抗体ペーストを塗工し導体パターン又は抵抗体パターン印刷を行う。これにより導体配線層又は抵抗体層用グリーンシートが作られる。

次いで第2グリーンシートの両面又は片面に接着剤を塗布し、0～70℃の温度で5～200 kg/cm²の圧力で第2グリーンシートに第1グリーンシートを接着し積層する。この接着剤としては、セルロース誘導体、アクリル系エマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン等の水系接着剤又はアクリ

ル系樹脂、ブチラール系樹脂、ビニール系樹脂等の非水系接着剤を用いることができる。

これらの積層数は第2グリーンシートの両面に第1グリーンシートを重ね合わせて積層した3層以外に、セラミック基板の用途に応じてムライト組成層とアルミナ組成層とを交互に重ね合わせた多数層にすることもできる。

これらのグリーンシートを積層した後、用途に応じて所定の寸法に切断し焼成炉に入れて焼成する。焼成は目的とする特性を得るために1200～1600℃の温度範囲で、1～2時間、大気圧下で行われる。

【発明の効果】

以上述べたように、本発明のムライト-アルミナ系多層基板は、ムライト組成層を基板表面層とすることにより、従来のアルミナ基板より低い比誘電率で小さな熱膨張係数を有する基板となる。

特にムライト固有の熱膨張係数の低さに加えてアルミナ組成層を多孔質にすれば、基板の熱衝撃抵抗を増大できる。また基板の全厚を300 μm

- 11 -

- 12 -

以下にすれば、基板の熱容量を極めて小さくでき、熱伝導率の大きな基板となる。また、アルミナ組成層が絶縁層となって、基板全体の強度を高めることができる。

更に、基板表面層であるムライト組成層のアルミナ(Al₂O₃)成分を増大させれば、使用実験の豊富な導体ペースト等を利用可能なアルミナ基板の長所をも兼ね備えることができる。

この結果、本発明のムライト-アルミナ系多層基板を超高速LSIのような電子部品を実装するに適した回路基板に用いることができる。

【実施例】

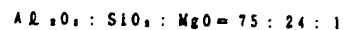
次に本発明の実施例を図面に基づいて詳しく説明する。

<実施例1>

アルミニウムイソプロポキシド[Al(C₃H₇O)₃]を加水分解してペーマイト[Al(OH)₃]を生成させ、これにpH2～4に調整した水を加えて溶解し、アルミナ濃度5重量%の安定なペーマイトゾルを得た。

一方、ケイ素アルコキシド(ケイ酸エチル)を加水分解してSiO₂を生成させ、これにpH2～4に調整した水を加えて溶解し、シリカ濃度10重量%の安定なシリカゾルを得た。

ムライト組成層用スラリー(第1スラリー)を調製するために、上記ペーマイトゾルとシリカゾルをAl₂O₃成分とSiO₂成分がムライト組成になるように配合して均一に混合し、この混合ゾルに焼結助剤として酢酸マグネシウムを、水溶性バインダとしてポリビニルアルコールを添加した。焼結助剤はムライト組成層に焼結したときの組成比が



になるようにそれぞれ添加した。またバインダはこの固形分に対して20重量%添加混合した。これにより固形分が5重量%の第1スラリーを調製した。

この第1スラリーを移動担体である高密度ポリエチレンテープ上にドクターブレード法により厚さ約0.6 mmになるようにコーティングした後、

- 13 -

- 14 -

乾燥し、スラリーの分散性を脱離させて厚さ約 $30\mu\text{m}$ のムライト組成用グリーンシート（第1グリーンシート）を得た。

一方、アルミナ組成用スラリー（第2スラリー）を調製するために、上記樹ペーナイトゾルに水溶性バインダとしてメチルセルロースをゾル固形分に対して30重量%添加混合した。多孔化し易くするために焼結助剤は添加しなかった。これにより固形分が5重量%の第2スラリーを調製した。

この第2スラリーを第1スラリーと同様にポリエチレンテープ上にコーティングした後、乾燥し、スラリーの分散性を脱離させて厚さ約 $30\mu\text{m}$ のアルミナ組成用グリーンシート（第2グリーンシート）を得た。

第1グリーンシート及び第2グリーンシートをカセットセッティングした後、所定の位置にスルーホールを形成し、第1グリーンシートにのみスクリーン厚膜印刷法により導体ペーストを塗工し導体パターン印刷を行った。

- 15 -

ール6重量%と、焼結助剤としてタルクをMgO換算で0.1重量%添加して均一に混合してムライト組成用第1スラリーを調製した。この第1スラリーを実施例1と同様にして厚さ $100\mu\text{m}$ のムライト組成用第1グリーンシートを得た。

一方、ケイ石粉末及び焼結助剤のタルクを添加しない以外は上記と同様にして厚さ約 $100\mu\text{m}$ のアルミナ組成用第2グリーンシートを得た。

以下、実施例1と同様にして厚さ $400\mu\text{m}$ のムライト-アルミナ系4層基板を製造した。この4層基板の曲げ強度は焼成温度 1500°C で $25\text{kgf}/\text{cm}^2$ であった。この4層基板の比誘電率は従来のアルミナ基板の比誘電率より低い6~7であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明実施例のムライト組成用第1グリーンシートとアルミナ組成用第2グリーンシートの積層状態を示す斜視図。

- 17 -

第1図に示すように、第1グリーンシート11又は第2グリーンシート12に接着剤として1%濃度のポリビニルブチラールのイソプロピルアルコール溶液を塗工し、これらのシート11、12を交互に4層重ね合わせて接着し、4層に積層された厚さ約 $120\mu\text{m}$ のグリーン成形体10を得た。

次にこのグリーン成形体10を焼成炉に入れ、 1500°C で1時間、大気圧下で焼成し、ムライト-アルミナ系4層基板を得た。この基板の曲げ強度は $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ であった。

更にこの4層基板の比誘電率は6~7の極めて低い値を示した。

<実施例2>

平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ のアルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 粉末と平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のケイ石粉末 (SiO_2) をムライト組成になるように配合して均一に混合した。この混合粉末100重量%に対して有機溶剤としてキシレン、エタノール、ブタノールを60重量%と、有機バインダとしてポリビニルブチラ

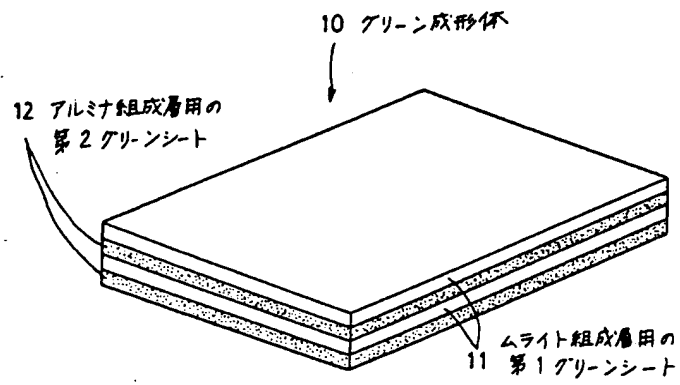
- 16 -

- 10 : グリーン成形体、
- 11 : 第1グリーンシート、
- 12 : 第2グリーンシート。

特許出願人 三菱鉱業セメント株式会社
代理人 弁護士 須田 正



- 18 -



第 1 図